

CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

Publication number: JP8192051

Publication date: 1996-07-30

Inventor: KIMURA MAREO; KAWAI YUZO; YOKOTA KOJI;
TAKAHASHI NAOKI; TANAKA TOSHIYUKI; MIYOSHI
NAOTO; SUZUKI HIROMASA; OGAWA OSAMU

Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV; TOYOTA MOTOR
CORP

Classification:

- international: **B01D53/86; B01D53/94; B01J23/56; B01J23/58;
B01J23/63; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/54; (IPC1-
7): B01J23/58; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/63**

- european:

Application number: JP19950004396 19950113

Priority number(s): JP19950004396 19950113

Report a data error here

Abstract of JP8192051

PURPOSE: To make a carrier less liable to adsorb SOx by improvement and to prevent the poisoning of an NOx occluding material by sulfur. **CONSTITUTION:** This catalyst consists of a carrier made of Ti-Zr double oxides, an NOx occluding material selected from among alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements and carried on the carrier and a catalytic noble metal carried on the carrier. Since the heat resistance and acidity of the carrier is improved by the Ti-Zr double oxides, the SOx adsorption of the carrier is reduced, the poisoning of the NOx occluding material by sulfur is prevented and this catalyst is excellent in durability of NOx removing performance.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-192051

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B A	
			1 0 2 A	
	審査請求	未請求	請求項の数 2	〇 L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-4396

(22) 出願日 平成7年(1995)1月13日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 木村 希夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 担体を改良してSO_xを吸着しにくくすることで、NO_x吸蔵材の硫黄被毒を防止する。

【構成】 チタン (T i) とジルコニウム (Z r) の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ担体に担持されたNO_x吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属と、からなる排ガス浄化用触媒。

【効果】 T i - Z r 複合担体とすることにより耐熱性と酸性度が向上するので、担体のSO_xの吸着作用が低下してNO_x吸蔵材の硫黄被毒が防止され、NO_x浄化性能の耐久性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン（T i）とジルコニウム（Z r）の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ該担体に担持されたNO_x吸蔵材と、該担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 チタン（T i）とジルコニウム（Z r）及びイットリウム（Y）の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ該担体に担持されたNO_x吸蔵材と、該担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、水素（H₂）及び炭化水素（HC）等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物（NO_x）を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金（Pt）、ロジウム（Rh）などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。また、酸素吸蔵能をもつセリア（セリウム酸化物）を併用し、低温活性を高めた三元触媒も知られている。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素（CO₂）が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比（ストイキ）において排ガス中のCO、HC、NO_xを同時に酸化・還元し、浄化するものであって、前記三元触媒はリーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においてはNO_xの還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においてもNO_xを浄化する触媒及び浄化システムの開発が望まれている。

【0005】そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金

属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒（特開平5-317652号公報）や、ランタンとPtを多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒（特開平5-168860号公報）を提案している。これらの排ガス浄化用触媒によれば、リーン側ではNO_xがアルカリ土類金属の酸化物やランタンの酸化物（NO_x吸蔵材）に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側の過渡域において発生するHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーン側においてもNO_xの浄化性能に優れている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄（S）が燃焼して生成したSO₂が含まれている。このSO₂は、リーン側で触媒金属により酸化され、また水蒸気との反応も加わって、亜硫酸イオンや硫酸イオンが生成する。そしてこれらがNO_x吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成すると、NO_x吸蔵材によるNO_x吸蔵作用が損なわれ浄化性能が低下するという硫黄被毒が生じることが明らかとなった。

【0007】そして従来の排ガス浄化用触媒では、吸着作用に優れた活性アルミナを担体として使用しているが、活性アルミナ担体はSO₂をも吸着し易いという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという現象もあった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、担体を改良してSO₂を吸着しにくくすることで、NO_x吸蔵材の硫黄被毒を防止することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒は、チタン（T i）とジルコニウム（Z r）の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ担体に担持されたNO_x吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。

【0009】また第2発明の排ガス浄化用触媒は、チタン（T i）とジルコニウム（Z r）及びイットリウム（Y）の複合酸化物よりなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素の中から選ばれ担体に担持されたNO_x吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。

【0010】

【作用】第1発明の排ガス浄化用触媒では、担体がT i-Z r複合酸化物から構成されている。チタン（T i）とジルコニウム（Z r）の複合酸化物よりなる担体は、アルミナに比べて硫酸イオンや亜硫酸イオンを吸着しにくく、また吸着した硫酸イオンや亜硫酸イオンにより生成したNO_x吸蔵材の硫酸塩や亜硫酸塩は低温で容易に分解する。

【0011】したがって担持されているNO_x吸蔵材と

硫酸イオンや亜硫酸イオンが接触する確率が低下し、また NO_x 吸蔵材の硫黄被毒が防止される一方、 NO_x 吸蔵材と NO_x とが接触する確率が增大する。これにより NO_x 浄化能が向上する。また、 SO_x と NO_x 吸蔵材とが反応して複合酸化物を生成するのが防止されるので、その複合酸化物により NO_x 吸蔵材の NO_x 吸蔵作用が損なわれるのが防止され、耐久性が向上する。

【0012】さらに、担体を Ti-Zr 複合酸化物とすることにより複合安定化の効果が得られ、耐熱性と酸性度が向上する。したがって触媒性能の向上と、 SO_x 吸着作用の低下による硫黄被毒の防止の両立に効果的である。そして第2発明のように、担体にイットリウム(Y)をさらに複合化することにより、アナターゼ型 TiO_2 からルチル型 TiO_2 への転移が抑制され、担体比表面積の低下が抑えられるため耐熱性が一層向上する。

【0013】

【実施例】

【発明の具体例】担体を構成するTiとZrの比率は特に制限されないが、 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ で示されるZrのモル分率が0.2~0.5の範囲とするのがよい。モル分率がこの範囲を外れると、担体の比表面積が減少したり、酸性度(酸点の数)の向上が期待できず、その結果 Ti-Zr 複合担体とした効果が低下するという問題がある。

【0014】担体は、モノリス担体基材、メタル担体基材あるいはペレット基材表面に担持層として被覆形成することができる。また担体自体からモノリス担体基材やペレット担体基材を形成してもよい。担体に担持された NO_x 吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種が用いられる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどが例示される。

【0015】 NO_x 吸蔵材の含有量は、担体100gに対して0.05~1.0モルの範囲が望ましい。含有量が0.05モルより少ないと NO_x 吸蔵能力が小さく NO_x 浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても、 NO_x 吸蔵能力が飽和すると同時にHCのエミッションが増加するなどの不具合が生じる。触媒貴金属としては、Pt、Rh、Pd、AuおよびAgの1種又は複数種を用いることができ、Ptが特に望ましい。その担持量は、いずれの貴金属でも、担体100gに対して0.2~40gが好ましく、1~20gが特に好ましい。触媒全体の体積1リットルあたりに換算すれば、0.1~20gが好ましく、0.5~10gが特に好ま

しい。触媒貴金属の担持量をこれ以上増加させても活性は向上せず、その有効利用が図れない。また触媒貴金属の担持量がこれより少ないと、実用上十分な活性が得られない。

【0016】なお、 NO_x 吸蔵材及び触媒貴金属を担体に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等を用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同様に担持させることができる。

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

10 【0017】(実施例1)チタニア(TiO_2)ゾルとジルコニア(ZrO_2)ゾルを、モル分率 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.2$ となるように混合し、攪拌した後80℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、 Zr-Ti 複合酸化物からなる担体粉末を調製した。この担体粉末の所定量を、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成して白金(Pt)を担持させた。Ptの担持量は、担体100g(1L相当)に対してPtが2gである。

20 【0018】次に、Ptが担持された担体粉末を、所定濃度の酢酸バリウム水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後に蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成して NO_x 吸蔵材としてのバリウム(Ba)を担持させた。Baの担持量は、担体100g(1L相当)に対してBaが0.3molである。最後に、PtとBaが担持された担体粉末を水素気流中にて500℃で3時間処理し、実施例1の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

30 【0019】(実施例2) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾルを、モル分率 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.5$ となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(実施例3) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾルを、モル分率 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.8$ となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

40 【0020】(実施例4) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾル及び硝酸イットリウムを、モル分率 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.2$ 、イットリウム(Y)が10モル%となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0021】(実施例5) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾル及び硝酸イットリウムを、モル分率 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.5$ 、イットリウム(Y)が10モル%となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

50 【0022】(実施例6) TiO_2 ゾルと ZrO_2 ゾル及び硝酸イットリウムを、モル分率 $\text{Zr}/(\text{Ti}+\text{Zr})$

r) = 0.8、イットリウム (Y) が10モル%となるように混合して担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、実施例6の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0023】(実施例7) 四塩化チタンと硝酸ジルコニル及び硝酸イットリウムを、モル分率 $Zr / (Ti + Zr) = 0.2$ 、イットリウム (Y) が10モル%となるように攪拌混合し、中和剤として尿素及び炭酸アンモニウムを用いて、共沈法により沈澱を得た。この沈澱を洗浄し、80℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr-Ti複合酸化物からなる担体粉末を調製した。

【0024】そして実施例1と同様にしてPtとBaを担持し、実施例7の排ガス浄化用触媒を調製した。

(実施例8) 四塩化チタンと硝酸ジルコニル及び硝酸イットリウムを、モル分率 $Zr / (Ti + Zr) = 0.5$ 、イットリウム (Y) が10モル%となるように攪拌混合し、中和剤として尿素及び炭酸アンモニウムを用いて、共沈法により沈澱を得た。この沈澱を洗浄し、80℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr-Ti複合酸化物からなる担体粉末を調製した。

【0025】そして実施例1と同様にしてPtとBaを担持し、実施例8の排ガス浄化用触媒を調製した。

(実施例9) 四塩化チタンと硝酸ジルコニル及び硝酸イットリウムを、モル分率 $Zr / (Ti + Zr) = 0.8$ 、イットリウム (Y) が10モル%となるように攪拌混合し、中和剤として尿素及び炭酸アンモニウムを用いて、共沈法により沈澱を得た。この沈澱を洗浄し、80℃で乾燥し500℃で5時間焼成して、Zr-Ti複合酸化物からなる担体粉末を調製した。

【0026】そして実施例1と同様にしてPtとBaを担持し、実施例9の排ガス浄化用触媒を調製した。

(比較例1) 所定量のアルミナ粉末を所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液中に浸漬し、5時間攪拌した後、蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成して白金 (Pt) を担持させた。Ptの担持量は、アルミナ担体100g (1L相当) に対してPtが2gである。

【0027】次に、Ptが担持されたアルミナ担体粉末を、所定濃度の酢酸バリウム水溶液中に浸漬し、5時間*

*攪拌した後、蒸発乾固させ、大気中にて300℃で3時間焼成してNO_x吸蔵材としてのバリウム (Ba) を担持させた。Baの担持量は、アルミナ担体100g (1L相当) に対してBaが0.3molである。最後に、PtとBaが担持されたアルミナ担体粉末を水素気流中にて500℃で3時間処理し、比較例1の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0028】(比較例2) TiO₂粉末のみから担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

(比較例3) ZrO₂粉末のみから担体粉末を調製したこと以外は実施例1と同様にして、比較例3の排ガス浄化用触媒粉末を調製した。

【0029】以上、調製した各触媒の組成をまとめて表2に示す。

(試験・評価) 上記のそれぞれの排ガス浄化用触媒について、初期及び耐久後のNO_x浄化性能を試験した。試験は、常法により粉末からペレット化されたそれぞれの排ガス浄化用触媒0.5gを評価装置に配置し、表1に示すリッチ側のモデル排ガスとリーン側のモデル排ガスを2分毎に交互に繰り返して流速2L/minで流す過渡域におけるNO_xの初期浄化率を測定した。入りガス温度は250℃、300℃、350℃の3水準について測定した。結果を表2に示す。なお、NO_x浄化率は、次式で定義される。

【0030】NO_x浄化率 (%) = $100 \times (1 - \text{出口ガス中のNO}_x \text{濃度}) / (\text{入りガス中のNO}_x \text{濃度})$

また、それぞれの排ガス浄化用触媒に、入りガス温度600℃の条件で、SO₂を400ppm含むリーン側のモデル排ガスを4分間流し、次いでSO₂を400ppm含むリッチ側のモデル排ガスを1分間流すのを1サイクルとして、それを触媒1g当たり15サイクル行う耐久試験を施した。その後、上記初期浄化率の測定と同様にして、過渡域における耐久後のNO_x浄化率を測定した。結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

モデルガス	O ₂ %	NO ppm	C ₃ H ₈ ppm	CO %	H ₂ %	N ₂
リーン側	7.86	570	1170	0.19	0.045	残部
リッチ側	0.25	0	710	1.07	0.250	残部

【0032】

【表2】

		担体元素組成 (モル比)				Zr	担持量		初期NO _x 浄化率 (%)			耐久後NO _x 浄化率 (%)		
		Ti	Zr	Y	Al	Ti+Zr	Pt	Ba	250℃	300℃	350℃	250℃	300℃	350℃
実施例	1	0.8	0.2	—	—	0.2	2	0.3	90	91	88	62	51	44
	2	0.5	0.5	—	—	0.5	2	0.3	88	90	87	61	50	45
	3	0.8	0.2	—	—	0.8	2	0.3	87	86	82	54	48	42
	4	0.72	0.18	0.1	—	0.2	2	0.3	89	92	90	65	56	47
	5	0.45	0.45	0.1	—	0.5	2	0.3	89	92	91	63	52	45
	6	0.18	0.72	0.1	—	0.8	2	0.3	85	85	82	59	50	43
	7	0.72	0.18	0.1	—	0.2	2	0.3	94	95	88	65	56	47
	8	0.45	0.45	0.1		0.5	2	0.3	95	95	89	67	57	48
	9	0.18	0.72	0.1		0.8	2	0.3	88	86	83	60	54	46
比較例	1	—	—	—	1	—	2	0.3	93	91	89	34	27	23
	2	1	—	—	—	0	2	0.3	88	90	86	40	32	24
	3	—	1	—	—	1	2	0.3	79	72	68	28	22	18

【0033】表2より、各実施例の排ガス浄化用触媒は、比較例1～3に比べて耐久後のNO_x 浄化性能に優れていることがわかる。これは、アルミナ担体に比べてTi-Zr担体が硫黄を吸着しにくいことによるものである。また実施例1～3の排ガス浄化用触媒は、比較例2, 3に比べて初期及び耐久後のNO_x 浄化率に優れているが、これは複合酸化物としたことによる効果であり、耐熱性及び酸性度が向上したことに起因するものであると推察される。

【0034】さらに、実施例4～9より、担体にイットリウムをも複合化することで耐久後のNO_x 浄化率が向上していることも明らかであり、イットリウムの複合化により耐熱性が向上していることが推察される。そして各実施例どうしの比較より、TiO₂ ソルとZrO₂ ソ

ルから複合担体を調製した場合（実施例1～6）には、モル分率Zr / (Ti + Zr) が大きくなるほどNO_x 浄化率が低下する傾向があることがわかり、モル分率は0.2～0.5の範囲が特に好ましいこともわかる。また共沈法により複合担体を調製した場合（実施例7～9）であっても、モル分率は0.2～0.5の範囲が特に好ましいことがわかる。

【0035】

【発明の効果】すなわち第1発明の排ガス浄化用触媒によれば、NO_x 吸蔵材の硫黄被毒が防止されているので、NO_x 浄化性能に優れた耐久性を示す。また第2発明の排ガス浄化用触媒によれば、耐熱性が一層高くなるので耐久性が一層向上する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B01J 23/63

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

B01D 53/36

102 H

B01J 23/56

301 A

(72)発明者 川合 祐三

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 横田 幸治

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 ▲高▼橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 田中 寿幸

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 三好 直人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(6)

特開平8-192051

(72)発明者 小川 修
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.